

FLUORINE-CONTAINING CATION-EXCHANGE MEMBRANE

Patent number: JP55102629
Publication date: 1980-08-06
Inventor: SADA TOSHIKATSU; NAKAHARA AKIHIKO;
SHIROMIZU MASAKI
Applicant: TOKUYAMA SODA KK
Classification:
- **international:** B01J47/12; C08J5/22
- **europaean:**
Application number: JP19790009085 19790131
Priority number(s): JP19790009085 19790131

[Report a data error here](#)

Abstract of JP55102629

PURPOSE:To provide the title novel ion exchange membrane having high mechanical strength, suitable for the use in an oxidative atmosphere, and composed of three layers each having cation exchange groups of different chemical structures. **CONSTITUTION:**The objective cation-exchange membrane composed of (A) a layer having a crosslinked structure bonded through covalent bond, and cation exchange groups (pref. sulfonic acid group), (B) a layer having no crosslinked structure bonded through covalent bonds, and having cation exchange groups (pref. carboxylic acid group, sulfonic acid group, etc.) and (C) a layer having cation exchange groups having lower acidity than the cation exchange group of the layer (B). The cation exchange group of the layer (C) is pref. carboxylic acid group (when that of the layer (B) is sulfonic acid group), or a group of the formula. The thickness of the layer (B) is pref. ≥ 200 Angstrom, and 1/3 of the total thickness. The cation exchange membrane is pref. composed of a polymer based on a perfluorocarbon compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-102629

⑫ Int. Cl.³
C 08 J 5/22
// B 01 J 47/12

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7415-4F
7918-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 含弗素系陽イオン交換膜

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑮ 特 願 昭54-9085

⑯ 発 明 者 白水正樹

⑰ 出 願 昭54(1979)1月31日

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑱ 発 明 者 佐田俊勝

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

徳山市御影町1番1号

⑳ 発 明 者 中原昭彦

明 細 書

1. 発明の名称

含弗素系陽イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

(1) 共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換基を有する層(I)、共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換基を有する層(II)及び層(II)の陽イオン交換基より弱酸性の陽イオン交換基を有する層(III)よりなる含弗素系陽イオン交換膜。

(2) 層(I)に存在する陽イオン交換基がスルホン酸基である特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(3) 層(II)に存在する陽イオン交換基がカルボン酸基、 CF_3 解離しうる水素原子を有する基、 $-\text{C}(\text{OH})_2$ 、 CF_3 結合した酸アミド基のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(4) 層(II)に存在する陽イオン交換基がスルホ

(1)

ン酸基またはカルボン酸基である特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(5) パーフルオロカーボン系の高分子化合物で構成される特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(6) 層(II)の厚みが200Å以上且つ膜の全厚みの1/2以下である特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(7) 層(II)の厚みが200Å以上且つ膜の全厚みの1/2以下である特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(8) アルカリ金属塩の電解用電膜として用いる特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

(9) 層(II)を陽極に向けて用いる特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化雰囲気中使用することとした新規な機械的に優れた含弗素系陽イオン交換膜に関する。詳しくは、架橋構造の存在しない陽イオン交換樹脂層の片面に架橋構造の陽イ

(2)

オン交換基を有する樹脂層が、他面に炭素化合物の陽イオン交換基を有する層よりも弱酸性の陽イオン交換基を有する樹脂層がそれぞれ存在する含炭素系陽イオン交換樹脂膜に関する。

イオン交換膜は今日各方面に利用され、その適用範囲も広い。一般に炭化水素系のイオン交換樹脂膜は還元雰囲気には極めて安定であるが、炭化水素気では短時間で劣化してしまう。特に近年炭化性雰囲気においてイオン交換膜を用いる場合が増えている。例えばアルカリ金属塩水溶液の電気分解、有機電解反応の腐蝕、廢水の電解処理、金属イオンの炭化処理、還元処理更には燃料電池の隔膜等への利用が多い。また通常の透析、電気透析等においても膜面、膜内に巨大有機イオンが付着したときには膜をイオンが透過するときのイオンの抵抗が増大し且つ透過量も減少してくる。このような場合に膜の性能を回復するために炭化剤による処理、加熱処理をして膜

(3)

に存在させることが今日行われている。しかし、一般に固定イオン濃度を高くするために弱酸性の陽イオン交換基を膜表面に存在させることによって、水素イオンの漏洩を阻止することは出来るが、同時に陽イオン特に多価陽イオンの膜層内における移動が極めて困難となり、必然的に膜層内にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム等々の多価イオンが蓄積し、さらに膜と接触するアルカリ金属水酸化物の水素イオンと反応して水酸化物の沈澱を膜内に形成してしまい、ひいては膜の高い性能を長期に亘って持続することが困難となる。したがって、上記膜を用いて長期に高い性能を維持するためには、高度に精製したアルカリ金属塩水溶液を用いなければならない。更にこれらの膜は一般に共有結合性の架橋構造が存在しないために、機械的強度において問題を生じ、また膜の外液濃度、温度等による伸縮が大きいこと、そのために大面積の電解槽で膜を用いるときしわが発生し、

(5)

特開昭55-102629(2)

に有害な有機質を除去することが有効でありイオン交換膜自体に耐炭化性、耐熱性があることが望ましい。

他方、アルカリ金属塩水溶液の電気分解によつてアルカリ金属水酸化物、ハロゲンガス、炭素ガス、水素等を製造する所産アルカリ金属塩のイオン交換膜電解が工業的に技術を確立しつつある。これらの中心となるのはイオン交換膜であり、イオン交換膜の性能の優劣によつてプロセスの優劣が決まるともいえる。それには出来るだけ膜の電気抵抗が低く、水素イオンの膜透過漏洩を阻止する能力の大きい膜が要求されてきた。そのために数多くの研究、試みがされてきている。水素イオンの膜を通しての透過漏洩を少なくするには、膜の固定イオン濃度を高めることが必要であるが、膜の固定イオン濃度を高くすると必然的に膜の電気抵抗も高くなる。また膜の厚みもほぼ比例的に電気抵抗に因与する。そのために固定イオン濃度の高い層を膜表面に薄層状

(4)

ひいては電解電圧が上昇する結果となる。更に電解中及び取扱い中において膜にピンホールが発生し易いこと等の膜としては致命的な欠陥を示すことがある。

本発明者等は既に膜全体に架橋構造を有する陽イオン交換膜の製造方法(特開昭52-55510号)を提案しているが、この方法で得られる陽イオン交換膜は膜全体に架橋構造を有するために膜の電気抵抗が若干高かった。また特開昭53-92394号において三層以上の異なるイオン交換樹脂層を有する膜、即ち表面に平行な三つ以上の層から成つていて一方の端の層にスルホン酸基が存在し他の層のうち少くとも一つの層にカルボン酸基が存在する架橋構造を有しない陽イオン交換膜が提案されている。この膜はカルシウムイオンを1ppm以上含むアルカリ金属塩水溶液を槽液に用いて電解を行った場合、カルシウム分の膜内沈析のため数週間乃至数ヶ月間程度の連続電解により槽電圧の急激な増

(6)

加及び電流効率の著しい低下を来す。

また工業的アルカリ金属塩電解プロセスにおいて要求されるいくつかの要件は、イオン交換膜電解によつて塩の分解率を大きくし更に高濃度の苛性アルカリを高効率に取得することである。ところが、従来開発されている種々の陽イオン交換膜にあつては、その多くが非架橋性であるため膜の膨潤や収縮を生じて電流効率の低下を来すほか、一方の面で膨潤し伸びる傾向を示し、他方の面ではむしろ縮む傾向を生ずるなど使用環境と膜の設計がマッチしていない場合があり、このため膜内にストレスを生じ、しわを発生させる結果となつていた。

上記の如き種々の問題を解決すべく、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、カルシウム等の塩基性界固気下に沈澱を生ずるイオンに対して耐久性を有し、またアルカリ金属塩の分解率を大きくし且つ高濃度の苛性アルカリを取得するとき高い電流効率で、しかもしわ

(7)

ム等の多価イオンの侵入を阻止する性質を有し、これらのイオンによる膜の低抵抗の上昇など劣化に対する耐久性が極めて大きいという特徴を有する。

以下、本発明の形態を更に具体的に説明する。

本発明の含弗素系陽イオン交換膜は膜の片面より共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換層(Ⅰ)、共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換層(Ⅱ)及び層(Ⅱ)の陽イオン交換基よりも弱酸性の陽イオン交換基を有する層(Ⅲ)の順序で層状に存在するものである。各層の構成要件として、層(Ⅰ)は共有結合性の架橋構造を有し、その架橋度は層(Ⅰ)を構成する高分子共重合体中に含まれる含弗素ポリビニル単量体の全単量体混合物に対する重量%で2~50%が好ましい。この数値より小さい場合には本発明の膜の効果が失われまた高い場合には膜の電気抵抗が大巾に増加する。また層(Ⅰ)の厚みは実質上膜の電気抵抗

(9)

特開昭55-102629(3)

等の定形を生じ難い陽イオン交換膜を開発したものである。即ち、本発明の陽イオン交換膜はアルカリ金属塩水溶液と接触する膜面に架橋構造を有する含弗素系の陽イオン交換樹脂層(Ⅰ)を存在させ、またアルカリ金属水酸化物と接触する膜面には弱酸性の陽イオン交換基を有する樹脂層(Ⅱ)が存在し、両者の中間部に非架橋性のイオン交換樹脂を存在させることによつて、両面におけるそれぞれ環境の相違により生ずる膜内ストレスの緩和を図る。かくしてアルカリ金属塩水溶液を高濃度に分解(脱塩ともいう)し、低濃度域の脱塩水溶液と接することによる膜の膨潤を一部抑制し、また高濃度アルカリ金属水酸化物と接する面での膜の収縮を一部抑制し、比較的均質の固定イオン濃度に保つことにより、電解時の電流効率の低下を防ぎ、しかも予定された膜抵抗値を常に保てるのである。更に本発明はアルカリ金属塩水溶液の濃度の如何にかかわらず、緻密な膜表面を有するためカルシウ

(8)

ウムが増大しない範囲で望ましく、本発明の陽イオン交換膜の全厚みに対して λ 以下3000Å以上の範囲であればよく、3000Å以下では架橋構造の作用効果が弱く、また全厚みに対して λ 以上では膜の電気抵抗の高騰を招く。さらにまた層(Ⅰ)中に存在する陽イオン交換基は溶液のPHに膜性質の依存性が出るだけ小さいものが好ましく、一般にスルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基等の比較的解離度の大きい陽イオン交換基であり、特にスルホン酸基でパーフルオロスルホン酸基($-\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ または $\begin{matrix} \text{F} \\ | \\ -\text{C}_6\text{F}_4- \\ | \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$)が望ましい。

次に層(Ⅱ)は両側に存在する層(Ⅰ)及び(Ⅲ)を支持することが主な役割であり、その外に層(Ⅱ)への多価イオンの侵入を防止する若干の効果を有する。このため層(Ⅱ)の厚みは層(Ⅰ)及び(Ⅲ)の厚みにも依存するが、本発明の陽イオン交換膜の全厚みの1/10以上

(10)

1 本発明の範囲で、本発明の陽イオン交換膜の電気抵抗が余り増加せず且つ層(I)及び(II)を厚くした場合においても本発明の陽イオン交換膜の機械的強度が充分保たれるような厚みにすればよい。また層(II)のイオン交換基としては層(I)のイオン交換基よりも比較的強酸性のものであればよく、一般にスルホン酸基、パーフルオロスルホン酸基、カルボン酸基が好ましい。さらにまた層(II)の交換容量は膜の電気抵抗をさげるために高い方が好ましく、一般に0.5~5.0ミリ当量/グラム乾燥膜の範囲である。

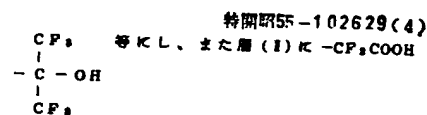
次に層(II)は層(I)に存在する陽イオン交換基より弱酸性の陽イオン交換基であれば特に制限はない。例えば層(II)に存在する陽イオン交換基がスルホン酸の場合には、層(I)に存在する陽イオン交換基をカルボン酸、解離しうる水素原子を有する酸アミド基、フェノール性水酸基、リン酸基、亜リン酸基、

(11)


とが望ましい。さらに層(II)は共有結合性の架橋構造が存在しないことが望ましく、架橋構造があつても出来るだけ低い方が望ましい。

本発明の膜では樹脂成分のみから出来た膜を用いてもよいが、工業的に大面積の膜を用いるときには補強材を用いることが望ましい。補強材としては多孔性基材が用いられるが、耐酸化性、耐熱性を有する陽イオン交換膜という観点からすると、同様に耐酸化性、耐熱性を有する多孔性基材が必要であり、例えばポリテトラフルオロエチレンの繊維のようにエマルジョン紡糸されるもの、ポリテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合物のように熔融成型可能な高分子物で出来た繊維、或は含ふつ素系ポリマーで出来た限外濾過膜のような多孔膜、ファイブリル化した含ふつ素系ポリマー、炭素繊維で出来た布等、平織布、ノリヤス織等の織物等で目的に応じて各種目の皮さの通つたものが用いられる。好ましくはポリテトラフルオロエチレン製の長繊維に

(13)



が存在するときには層(II)に存在する陽イオン交換基を $-\text{H}_3\text{COOH}$ 、 CF_3 、 $-\text{SO}_3\text{NHR}$ 、 $-\text{COH}$ 、 CF_3

-OH などにする必要がある。一般に酸強度は重合体に結合したイオン交換基であるため具体的にPKaを規定して順序をつけることは出来ないが、そのイオン交換性の差を結合した類似構造の単量体化合物のPKaを大有機化学、インターナショナルクリティカルテーブル、化学便覧等によつて比較して決めることが出来る。なお層(II)の厚みは本発明の膜の全厚みに対して以下200Å以上の範囲内で出来るだけ電気抵抗の上昇を抑えず、固定イオン濃度の高いものであることが必要である。この層(II)の実質上の交換容量は層(I)と同一であつてもいいが一般に0.3~2.5ミリ当量/グラム乾燥膜の間にあるこ

(12)

よる平織布で糸の大きさとしては40デニール~400デニールのもので織つたもので膜の電気抵抗の増大に影響が出来るだけ少ないものが望ましい。この多孔性基材は陽イオン交換膜の一方の部分に偏在していてもよく、或はその中間にあつてもよい。勿論、多孔性基材とイオン交換樹脂成分との浸透性を向上するために多孔性基材にエツチング、部分重合物と親和性の良い化合物をグラフト重合処理等した場合に特に好結果がもたらされるものである。また膜の厚みは0.05mmから2mmが好ましい。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法としては、

(A) 層(I)、層(II)、層(III)の構成要件を満足する三枚の高分子膜状物を加熱、加圧下に融着する方法。

(B) 層(I)、層(II)又は層(III)、層(III)の構成要件を満足する一枚の二層構造を有する高分子膜状物の片面に層(II)又は層(I)を(A)

(14)

の方法以外の例えば公知の化学反応を用いて層(II)のイオン交換基及び/又はイオン交換容量を層(II)の構成要件に適合するように変化する方法、又層(II)の片面に層(II)の構成要件に適合するような含弗素ビニル単量体、含弗素ポリビニル単量体を1種以上及び/又はこれ等の部分重合物を存在させ加熱、電離性放射線、紫外線等のエネルギーを用いて重合又はグラフト重合することよりなる方法。

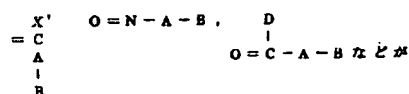
(C) 層(II)及び層(III)の構成要件を満足する2枚の高分子膜状物の間に層(II)の構成要件に適合するような含弗素ビニル単量体、含弗素ポリビニル単量体を1種以上及び/又はこれ等の部分重合物を存在させ重合又はグラフト重合することにより層(II)を生成することよりなる方法。

(D) 層(II)の構成要件を満足する一枚の高分子膜状物の両面にそれぞれ層(II)、(III)の構成要件を満足する層を公知の化学反応を用いて、イオン交換基及び/又はイオン交換容

(15)

易に交換できる官能基を有する含弗素ビニル単量体として、陽イオン交換基或は陰官能基に対してα位の炭素にフッ素原子が少なくとも結合した含弗素ビニル単量体、好ましくはパーフルオロ系のビニル単量体である。

即ち、上記図のビニル単量体としてはCPX



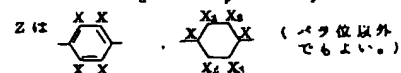
ある。ここでDは $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ などのうちのいずれか一種を示す。Aは一般的に

$-\text{X}-\text{Y}-\text{Z}-$ 、 $-\text{X}-\text{Z}-\text{Y}-$ 、 $-\text{Z}-\text{X}-\text{Y}-$ 、 $-\text{Z}-\text{Y}-\text{X}-$ 、 $-\text{Y}-\text{X}-\text{Z}-$ 、 $-\text{Y}-\text{Z}-\text{X}-$ で表わされる。この式中

Xは $(\text{OCFX})_L$ 、 $(\text{CFX})_L$ 、

$(\text{O}+(\text{CFX})_L)_m$ 、

Yは $(\text{CFX})_n$ 、 $(\text{O})_p$ 、 $(\text{S})_q$ 、



(17)

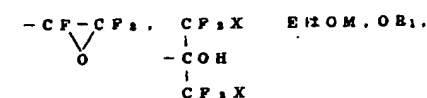
量を変化させること又は含弗素ビニル単量体、含弗素ポリビニル単量体(後述)を1種以上及び/又はこれ等の部分重合物を存在させ、重合又はグラフト重合することよりなる方法、等があるが、これ等の方法のうち(A)の方法は三枚の高分子膜状物をラミネートするため、場合によつては融着が充分進行しないことがある。このため本発明を実施する場合好ましい方法としては(B)、(C)、(D)である。

本発明の陽イオン交換膜を製造する際の含弗素ビニル単量体及び含弗素ポリビニル単量体又高分子膜状物の原料である含弗素ビニル単量体は下記のものが好ましい。

(i)一般式で $\text{CF}_p\text{X}=\text{C}_m\text{Y}_n$ (ここでX、Yは $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=1\sim5$)、Zは $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=1\sim5$))で表わされる一群の含弗素ビニル単量体、(ii)該含弗素ビニル単量体(i)と共重合可能であり且つ陽イオン交換基、陽イオン交換基を容易に導入、或は陽イオン交換基に容

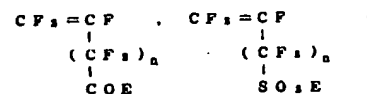
(16)

であり、 l 、 m 、 n は0または1~10の正の整数、 p は0または1、XはF、Cl、H、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ などのうちのいずれか一種以上、X'はF、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ のうちのいずれか一種以上を示す。Bは $-\text{SO}_3\text{E}$ 、 $-\text{PE}_3$ 、 $-\text{PE}_2$ 、 $-\text{E}$ 、 $-\text{COE}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}$

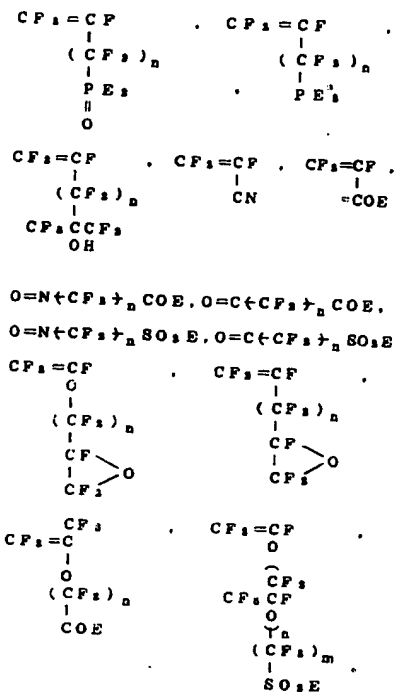


ハロゲン、OH、 NR_3R_3 (Mは金属イオン、有機陽イオンのうちのいずれか一種以上； B_1 、 R_3 は水素、金属イオン、有機陽イオン、炭素数1から20までの飽和、不飽和のアルキル基、脂環基、芳香族基、複素環基)を示す。

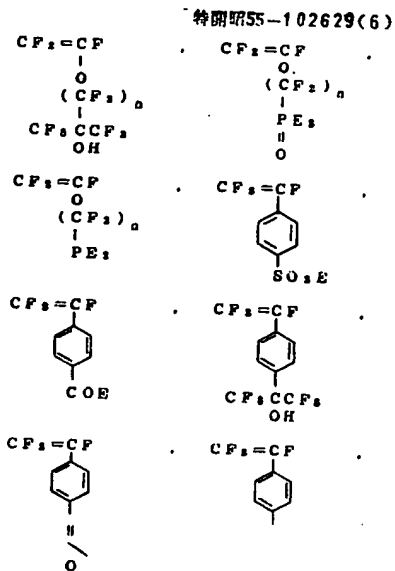
更にこれを具体的に若干例示すると下記の通りである。



(18)

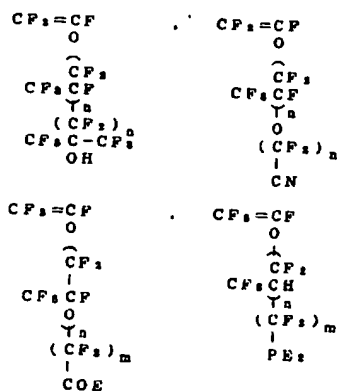


(19)



(ベンゼン環の置換基の位置はパラ位に限定されない。)

(20)



又層(1)において架橋構造を形成するために含弗素ポリビニル化合物(3)例えば $\text{CF}_3\text{X}=\text{CX}'-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{CX}'=\text{CF}_3\text{X}$ が用いられる。具体的な例としては $\text{CF}_3=\text{CF}\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_3$ (n は 2 ~ 24 の正の整数) が用いられるのが一般的であるが、その他 $\text{CF}_3\text{X}=\text{CX}'-\text{A}-\text{X}'\text{C}=\text{CF}_3\text{X}$ なる一般式を有するもの、具体的には $\text{CF}_3=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_3$

(21)

などの含弗素化合物またはパーフルオロ化合物が用いられる。ここで X 、 X' 、 A は前に記載した通りである。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法の代表的な若干の具体例について説明する。ナトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオライド)との共重合体でスルホンフルオライド基を加水分解した時の交換容量が 0.91 ミリ当量/グラム乾燥膜 (H^+ 型) を有する 0.8 mm のフィルム、及びこれと同じ成分からなる共重合体で加水分解した時の交換容量が 0.67 ミリ当量/グラム乾燥膜 (H^+ 型) に相当するスルホンフルオライド基を有する 0.4 mm のフィルムをさらにエチレンジアミンと反応させてスルホンフルオライド基をスルホン酸アミド基に変換したもの、これ等二枚のフィルムの間にポリナトラフルオロエチレン製のタテ・ヨコの打込み本数 60 本 (100 デニールの糸) の平織布をはさみ

(22)

加熱融着して二層構造即ち一方の層にスルホンフルオライド基及び他方の層にスルホン酸より弱酸性であるスルホン酸アミド基が存在する陽イオン交換膜前駆体を得た。次いでパーフルオロ(ペンタメチレンジ-ビニルエーテル)とパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)及びパーフルオロ(プロビニルエーテル)のそれぞれ25,47,28%(重量)の混合物を部分的に重合した結塊な部分重合物を前記した二層構造を有する陽イオン交換膜のスルホンフルオライド基が存在する側に均一に塗布した。さらに塗布面に紫外線を照射して重合を完結させた。なお別途同じ部分重合物を紫外線により重合させたものを加水分解し、交換容量を測定したところ1.06ミリ当量/グラム乾燥膜(H^+ 型)であつた。また塗布前後の厚さの差から塗布層の厚みを求めたところ約0.4mmであつた。このようにして得られた三層構造を

(23)

部分重合物を塗布し紫外線を照射することにより重合を完結させ、三層構造を有する陽イオン交換膜前駆体とした。さらに加水分解することにより本発明の三層構造を有する陽イオン交換膜を得た。

本発明の陽イオン交換膜は層状であるが共有結合性の架橋構造が膜内に導入されたために、膜の機械的強度が著しく改善される。一般に特に膜の電気抵抗を低く保つために膜の交換容量を増せば、膜の機械的強度は弱くなつてくる。特に共有結合性の架橋構造のない膜においてこの傾向は大きい。本発明の陽イオン交換膜においてはこれは極めて顕著に防止することが出来る。また本発明の膜においては共有結合性の架橋構造が形成されているために、寸法安定性が良好となる。同時に弱酸性の陽イオン交換基層があるために、アルカリ溶液の電気分解の際の腐蝕等に用いたとき水素イオンの膜通過を阻止する能力が大きく濃厚なアルカリ金属水酸化物を取得

(25)

特開昭55-102629(7)

有する陽イオン交換膜前駆体を加水分解して本発明の膜を得た。

他の方法として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)との共重合体よりなり、加水分解したときの交換容量が0.83ミリ当量/グラム乾燥膜(H^+ 型)である0.1mmと0.05mmのフィルム間に前記したポリテトラフルオロエチレン膜の平滑布をはさみ加熱融着して一体化した後、加水分解して一層構造を有する陽イオン交換膜とした。次いで得られた膜の片面を五塩化リンと反応させ、片面より10ミクロンの層内に存在するスルホン酸基をスルホンクロライド基に変換した。さらにローブタノール中で加温下にスルホンクロライド基を空気酸化することにより、スルホンクロライド基をカルボン酸基に変換した。このようにして得られた二層構造を有する陽イオン交換膜のスルホン酸基が存在する側に前記した

(24)

して、高い電流効率となる。前記したように通常のイオン交換膜含塩電解等にあつては、塩水中の多価陽イオン、特にカルシウムイオンが膜性能の低下に対して著しい影響を及ぼすため、高度に塩水を濃縮しなければならない。更に特開昭53-137888などに開示されている弱酸性の陽イオン交換膜を膜の陰極側に有する膜では、この弱酸性陽イオン交換基層内でのカルシウムイオンの移動速度が速いこと、水素イオンの層内への浸透のために水酸化カルシウム等の沈着が弱酸性の陽イオン交換基層内に形成され、膜性能の低下をきたすという問題がある。これに対して本発明の陽イオン交換膜においては共有結合性の架橋構造が存在するためカルシウムイオンが膜内に入るのが阻止され、更に該層内でのカルシウムイオンの移動速度が遅いため、弱酸性の陽イオン交換基を有する層には十分に達せず、また到達しても微量ながらアルカリ多量気においてもカルシウムイオンは

(26)

膜透過するため、水酸イオン漏洩阻止層である弱酸性の陽イオン交換基を有する層内へのカルシウムイオンの蓄積がおこらず、高い性能を長時間維持することが出来る。またアルカリ金属塩水溶液の脱塩率を大きくすることができ、例えば食塩の電解にあつては、2～3.5規定強度にまでその濃度を低下せしめることができる。

本発明の陽イオン交換膜は特にイオン交換膜アルカリ金属塩の電解の際の隔離として有効に用いるが、そのとき特に有効な作用を発揮するのは共有結合性の架橋構造の層を陽極に向けて使用する場合である。そのために膜の陽極に面する側はパーフルオロ系層であることが望ましい。

本発明の陽イオン交換膜が特に優れた特性を示す理由についてはなお不明な点が多いが、機械的に優れた安定性に優れている点は層状に膜表面に形成された架橋構造の高分子層膜に基づくためと思われる。また、比較

(27)

燃料電池その他の高濃度は普通の電池の隔離、電気透析の際のイオン交換膜、その他荷電を有する膜を高濃度で電化雰囲気において用いるときには殆んど半永久的に使用することが出来るものである。

次に、本発明の膜を用いるときの装置は従来公知のものが何ら制限なく用いられ、多量電気透析の場合の縦付型電槽、水俵型電槽、電解反応においては縦付型電槽、フィンガー型電槽、複極型電槽、単極型電槽、水平型電槽、その他限外透過、燃料電池等従来公知のものが何ら制限なく用いられる。

以下の実施例において本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によつて何ら拘束されるものではない。

以下の実施例中、膜の電気抵抗は80℃で10000サイタル交流によつて測定し、溶液は特に断わらない限り3.5N-NaClと6.0N-NaOHの間に測定した。交換容量は0.2N-NaOHの所定量の中にH型の膜を3時間浸

(28)

特開昭55-102629(8)

的高濃度のカルシウム等の本質的にアルカリ金属塩電解系において有害なイオン濃度が水中に含まれている場合にも高い性能を長時間に亘つて維持する理由は、膜の表面部の三次元架橋構造層内でナトリウムイオンに比較してカルシウムイオンの移動がおそく膜の陽極側膜部に一度トラップされるため、膜内部さらには水酸イオンの漏洩防止層である膜の他面に存する弱酸性の陽イオン交換基層に到達せず、仮りに到達しても弱酸性の陽イオン交換基層は実質上架橋が存在しないため膜透過し、水酸イオン漏洩阻止層へのカルシウムイオンの蓄積がおこらないためと思われる。

本発明で得られた陽イオン交換膜は上記したほか従来公知の膜を用いる系に何ら制限なく用いられ、特に耐酸化性が要求される系において極めて有用である。例えば電極反応の隔離、酸、塩基の電気分解、アルカリ金属塩の電気分解、メツキ施設、その他重金属イオンを含んだ酸性溶液の電気分解の際の隔離、

(29)

渡してイオン交換反応によつて失われたOHの量を0.1N-HClによつて逆滴定して求めてH型の膜1gについての交換容量を求めた。膜の厚みはマイクロメーターによつて求めた。電解実験は有効通電面積が1dm²の二室型の電解槽を用いて陽極にはチタンの金網の上に二酸化ルテニウムと二酸化チタンをコーティングした不溶性陽極を用い、陰極には軟鉄の金網を用いて通常3.0A/dm²で電解し、陽極液には常に断わらない限り飽和食塩水を供給し、分解率は大概3.0%で電解し、電解槽内の温度は80～90℃に保つた。

実施例 1

パーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオライド)とテトラフルオロエチレンの共重合物で加水分解したときの交換容量が0.91ミリ当量/グラム乾燥膜(H型)に相当する0.05mmの厚みのシートの上に更に同じ0.05mmのシートを重ね、その間に4.00デニールのテト

(30)

ラフルオロエチレン製の糸をタテ、ヨコとも
インチあたり50本ずつ織った平織布をはさ
んで縫着して一枚としたものを層(1)として
用いた。

この膜状高分子物を水600部、ジメチル
スルホキシド400部、苛性カリウム120
部からなる加水分解浴に60℃で4時間浸漬
してスルホン酸カリウム塩としたのち、3厘
定の綿織物の中に6時間浸漬して膜型とした。
これを減圧乾燥後、膜の片面に五塩化リンの蒸
気を150℃で30分間蒸気させて、スルホ
ン酸基をスルホニルクロライド基に変換した。
次いでこれをγ-ブチルアルコール中に浸漬
して十分に膨潤させたあと、空気を吹き込
んで110℃で8時間加熱し、次いで再び加水
分解浴に浸漬して陽イオン交換膜とした。こ
の膜の五塩化リンに接触した側には赤外スペ
クトルを測定したところカルボン酸基が認め
られた。この膜の一部をクリスタルバイオレ
ットを1%含む1厘定の塩酸及びメタノール

(31)

で溶かして、脱気したのちに、-40℃まで温度を
上げて全体量に対して3モル%の N_2F_4 開
始剤を導入し、75℃に2時間保ったところ
粘潤なポリマーの部分重合体の溶液が得られ
た。これを赤外線分析したところ 1840cm^{-1}
のところにエーテル結合についてのパーフル
オ二重結合が見られた。この粘度を測定し
たところ2.4ポイズであつた。

この粘潤なモノマー及び部分重合物を溶液を
上記膜面を形成した高分子膜状物の片方の表
層部に均一に薄く塗布したのちに塗布面に水
銀蒸気紫外ランプ(東芝製SHL-100UV)
を均一に照射した。約150時間照射したと
ころ粘性のあつた部分重合物は完全に重合し
一方の塗布面のみ三次元架橋構造を有する
高分子膜状物を得た。さらに一部を切り取り
前記したクリスタルバイオレット溶液中に密
着下に20時間染色し、膜の断面を光学顕微
鏡で観察したところ、膜の断面中央部が約
0.08mmの厚みで濃緑色に染つていたが、そ

(33)

特開昭55-102629(9)

(1:1重量比)溶液中で室温下に20時間
染色し、膜の断面を光学顕微鏡で観察したと
ころ、スルホン酸基が存在する層が膜の片面
より約0.08mmが濃緑色に染まり、残りの約
0.02mmが全く染色されず、この層にカルボ
ン酸基が存在することが判つた。この膜を再
び減圧にして80℃で加熱乾燥したのち、カ
ルボン酸基が存在する膜の裏面の表層部(ス
ルホン酸基がある)をサンドペーパーで磨
て表面を平滑にしたあと次の処理をした。

即ち、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-
4-メチル-7-オクタンスルホニルフルオ
ライド)を主成分とするパーフルオロアルキ
ルビニルエーテルスルホニルフルオライド60
部とパーフルオロ(メチルビニルエーテル)
20部、パーフルオロ(ペンタメチレン-ビ
ス(ビニルエーテル))20部を100部の
パーフルオロジメチルシクロブタン中に溶解
したものをステンレス製のオートクレーブ中
に入れて、-80℃に冷却して、十分に窒素

(32)

の雰囲気中に約0.02mm、0.001mmの厚みで全
く染色されていない層が観察された。前者は
カルボン酸基が存在する層、後者はスルホニ
ルフルオライド基が存在する層であり、三層
構造を有していることが判つた。次いでこれ
を前記した水-ジメチルスルホキシド-苛性
カリウムの加水分解浴に浸漬して本発明の陽
イオン交換膜とした。なお、三次元架橋構造
を上記高分子膜状物に形成したことによる重
量増加は約1%であつた。

この膜を用いて飽和食塩水の電気分解を実
施した。飽和食塩水中のカルシウム濃度は
2.1ppmであつた。三次元架橋構造を有す
る面を陽極に向け、陰極には陽性の陽イ
オン交換基がある層を向けて、陰極室から12
厘定の苛性ソーダを取得した。苛性ソーダ取
得の電流効率は95%であり、6ヶ月間同一
条件下で電解を続けたが変化はなかつた。ま
た電極電圧は当初3日間で3.75Vから382
Vまで上昇したがその後一定であつた。

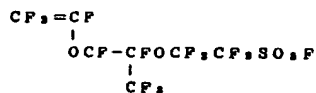
(34)

他方、比較のためパーフルオロ（3，6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホニルフルオリド）を主成分とするパーフルオロ（アルキルビニルエーテルスルホニルフルオリド）60部とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）40部からなる混合物から前記した方法により部分重合物を得た。この部分重合物を用いて前記した方法により三層構造を有する陽イオン交換膜とした。この膜を用いて同様に飽和食塩水の電気分解を実施したところ、12日間の苛性ソーダを得得して、電流効率93%で電圧は3.70Vであつたが、3ヶ月後には電圧は4.1Vとなり、電流効率は83%となつた。

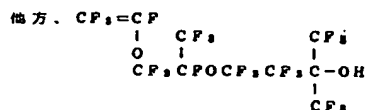
更に本発明の膜と比較に用いた膜について膜の機械的強度を比較するために、3ヶ月電解した膜を電解槽からとり出して、風乾後、90℃以上折り曲げテストをくり返し若干白濁を生じている通電部分にピンホールの生成の可能性を調べた。その結果、比較のために

(35)

混合してステンレス製オートクレーブ中に入れて、凍結、減圧脱気を数回くり返して後、50℃に保つて Co^{60} の放射線源から5000 rad/hrの線量率で40 Mrad r線を照射したあと、オートクレーブを開放して見ると極めて粘質な部分重合物が生成していた。このときこれらの粘度を測定してみると55ポイズであつた。そこでこれに次の化合物を加えて



ホモゲナイザーで攪拌し粘度を5ポイズにし部分重合物の単量体懸濁液を得た。これを前記したフィルム片面に塗布して後放置して成る程度膜状物に浸透させたのちに石英板でおおい、水銀紫外ランプから紫外線を照射して重合させた。



(37)

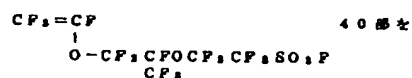
特開昭55-102629(10)

用いた膜は15回の折り曲げによつてピンホールの生成が認められたが、本発明の膜は50回以上くり返してもピンホールの生成は一切認められなかつた。また1N苛性ソーダに浸漬した膜を6.0N苛性ソーダに浸漬したところ、比較のための膜は6%縮んだのに対して本発明の膜は3%縮んだに過ぎなかつた。

実施例 2



とテトラフルオロエチレンからなる共重合物で厚みが0.15mmのフィルムを用（I）の原料として用いた。これを加水分解したときの交換容量は1.52ミリ当量/グラム乾燥膜（H型）であつた。他方、 $\text{CF}_3=\text{CFO}+\text{CF}_2+\text{OCF}=\text{CF}_2$ 20部と



(36)

とテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの三元共重合体で、アルカリ性雰囲気におけるイオン交換容量が1.85ミリ当量/グラム乾燥膜の0.05mmの厚みを有する薄膜を、上記したカルボン酸エステル基を有する面上に加熱融着して、一枚の高分子膜状物として後、10%の苛性ソーダメタノール溶液中に50℃で24時間浸漬して、含まれるスルホニルフルオリド及びカルボン酸エステルを加水分解処理して本発明の陽イオン交換膜とした。この膜の一部を実施例1で用いた染色液中で実施例1と同様の染色テストを行つたところ、部分重合物を塗布した膜に表面より約0.01mmが濃緑色に染色され残りの部分は全く染色されていなかつた。この膜を用いて実施例1と同様の方法でカルシウムイオンを2ppm含む3.5%食塩水を用いて食塩電解を実施した。但し、陽極液のPHは7に調整して電解したところ、陰極液から取得される苛性ソーダ濃度を14%に調整

(38)

して電流効率93%であり、電極電圧3.80 Vであつた。他方、カルボン基を有するフィルムでは、14規定の苛性ソーダを吸収して電流効率93%であつたが、電極電圧は4.12 Vであつた。これを同じ条件で6ヶ月間電解を続けたところ、本発明の膜は電極電圧の苛性ソーダ、電流効率は変化せず、電極電圧が3.92 Vとなつていたのに対して、比較に用いたフィルムは14規定苛性ソーダを吸収して電流効率82%となり電極電圧は4.80 Vとなつていた。また陽極で発生する塩素ガス中の酸素の量は電解当初いずれの場合も2.5%であつた。そこで過電位のpHを電極入口で0.5に下げたところ、陽極で発生する塩素ガス中の酸素の量は0.2%以下に低下したけれども、電極電圧は本発明の膜を用いたとき3.85 Vであつたのに対して、比較に用いたフィルムは5.7 Vと急増した。

実施例 3

実施例1で得られた部分重合物をポリアト

(39)

ルオライド)とからなり、重量比で1:1からなる部分重合物を均一に散布した。このものをさらに若干のプレス下に Co^{80} のγ線を1000 rad/hrの線量率で20 Mrad照射した。照射時の温度は60℃であつた。照射後、膜状物を取り出し観察したところ部分重合物は完全に重合しており、2枚のシートをはがすことはできなかつた。又、膜状物の全厚みは約0.3 mmであり、これから計算すると部分重合物が重合した層の厚みは約0.05 mmであることが判つた。得られた膜状物をさらに実施例1で用いた加水分解浴中に浸漬して本発明の陽イオン交換膜とした。

この膜を実施例1と同様に電解テストを行つた。用いた飽和食塩水中のカルシウム濃度は25 ppmであつた。その結果、通電当初電流効率は10規定の苛性ソーダを吸収して94%であり、6ヶ月間同一条件で電解を続けても変化はなかつた。又、電極電圧も通電当初3.83 Vから2日間位で3.90 Vまで上昇

(41)

特開昭55-102629(11)

ラフルオロエチレン製の型枠中に均一に浸透し、さらにその上に石英板をかぶせ紫外線を照射した。20時間照射後、石英板を剥離し厚みが約0.2 mmのシートを得た。このフィルム反射赤外スペクトルを測定したところ、部分重合物中に存在していた 1850 cm^{-1} 付近のビニルエーテル基に起因する吸収帯は殆んど消失し、重合が完結していることが判つた。

他方、実施例1で用いたテトラフルオロエチレンとパーフルオロ(フルアルビニルエーテルスルホンフルオライド)の共重合物よりなり、厚みが0.05 mmのシートを塩酸下にエチレンジアミン中に24時間浸漬し、スルホンフルオライド基をスルホン酸アミド基に変換した。エチレンジアミン処理を行つた膜を充分水洗後減圧乾燥した。

このようにして得られた2枚のシートの間に実施例1と同様の方法で得たテトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフル

(40)

したが、その後一定であり、カルシウムイオンによる膜性能の低下は認められなかつた。

特許出願人

徳山曹達株式会社

(42)